



Udvikling af keramiske superledere

Andersen, N.H.

Publication date:
1993

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Andersen, N. H. (1993). *Udvikling af keramiske superledere*. Risø National Laboratory. Denmark. Forskningscenter Risoe. Risoe-R No. 648(DA)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Udvikling af keramiske superledere

Niels Hessel Andersen

Udvikling af keramiske superledere

Risø-R-648(DA)

Niels Hessel Andersen

**Forskningscenter Risø, Roskilde
December 1993**

Resumé Et multi-detektor neutron pulverdiffraktometer til strukturelle studier af højtemperatur superledere er blevet konstrueret og installeret. I kombination med et gasvolumetrisk udstyr kan diffraktometeret anvendes til on-line studier af materialesyntese, iltningsskinetik, iltligevægtstryk og strukturelle faseegenskaber under kontrollerede betingelser. Hovedindsatsen har ligget på studier af højtemperatur superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, hvor der er opnået betydelig information om de strukturelle, termodynamiske og magnetiske egenskaber, som er blevet relateret til materialernes superledende egenskaber. Resultaterne viser, at kontrolleret syntese og opiltning af materialerne er af afgørende betydning for de superledende egenskaber, og de giver oplysninger om, hvorledes de optimale egenskaber kan opnås. Studierne har også givet en betydelig information om materialernes grundlæggende fysiske egenskaber. Der er endvidere gennemført undersøgelser med neutron- og røntgendiffraktion af de strukturelle defekter, der opstår i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ som følge af bestråling med hurtige neutroner for at studere baggrunden for, at denne bestråling giver anledning til en betydelig forøgelse af den kritiske strømtæthed. Blandt de øvrige undersøgelser af højtemperatur superledere skal nævnes studier af de magnetiske faser, som fremkommer i superledende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, når det dopes med sjældne jordarter, undersøgelser af krystalstruktur og iltningsegenskaber af $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$, og strukturelle studier af $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ og $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (RE = sjælden jordart metal).

Slutrapport for EFP88-projektet: Udvikling af keramiske superledere (EM-Journal nr. 1443/88-8, område 8: Energilagring)

ISBN 87-550-1835-1

ISSN 0106-2840

Grafisk Service · Risø · 1994

Indhold

Forord	5
1 Indledning	5
2 Udvikling af eksperimentelt udstyr	6
3 Fremstilling af materialer	7
4 Strukturelle studier	8
4.1 Strukturelle faseegenskaber, iltligevægtstryk og ilt diffusion i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	8
4.2 Krystalstruktur og iltnings egenskaber af $\text{Nd}_{1.45}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$	11
4.3 Magnetiske fluktuationer i superledende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	12
4.4 Antiferromagnetisk orden i $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (RE = Dy og Ho)	12
4.5 Neutron, røntgen og magnetiseringsundersøgelser af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestrålet med hurtige neutroner	12
4.6 Fremstilling af superledende $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ og strukturbestemmelse med pulver neutrontdiffraktion	13
4.7 Strukturelle studier af $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ med pulver neutrontdiffraktion	13
4.8 Krystalstruktur og elektriske egenskaber af $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$	13
5 Samarbejde og kommunikation af resultater	13
Referencer	17

Forord

Nærværende rapport er en slutrapport for det arbejde, som er udført under EFP88-Projektet: "Udvikling af keramiske superledere" (EM-Journal nr. 1443/88-8, område 8: Energilagring). Til det treårige projekt er modtaget støtte på ialt : 1.000.000,- kr. Det udførte arbejde er i 1990 kørt parallelt med EFP90-programmet, EM-Journal nr. 1443/90-0006: "Strukturelle undersøgelser af keramiske superledere". En del af arbejdet i nærværende program, som endnu ikke er afsluttet, vil derfor blive rapporteret under EFP90-programmet. Publikationer, conferencebidrag og foredrag vil ligeledes også kun blive medtaget én gang.

Følgende projektdeltagere i Afdelingen for Faststoffysik har bidraget til det udførte arbejde:

Niels Hessel Andersen, projektleder, lic.scient.

Willy Kofoed, laboratoriemester

Bente Lebech, civ.ing.

Mourits Nielsen, sektionsleder, civ.ing.

Henning Friis Poulsen, civ.ing., stud.lic.

Arbejdet er endvidere gennemført i samarbejde med en række forskere på danske og udenlandske forskningsinstitutter. Disse samarbejdspartnere er omtalt i afsnit 5.

1 Indledning

Kort tid efter opdagelsen af de keramiske højtemperatur superledere blev det klart, at disse materials superledende egenskaber var nært knyttet til deres strukturelle egenskaber. I modsætning til traditionelle metalliske superledere har de keramiske superledere en meget sammensat struktur, hvor specielt tilstedeværelsen og positionerne af ilt og kobber i krystalstrukturen er af afgørende betydning for materialernes superledende egenskaber. På denne baggrund var det naturligt, at Afdelingen for Faststoffysik på Risø udnyttede den eksisterende viden om faste stoffers struktur til at studere disse materialer. Specielt skal det nævnes, at neutrontdiffraktion, i modsætning til røntgen diffraktion, er velegnet til dette formål fordi også iltens placering kan fastlægges. Imidlertid fandtes der ikke et dedikeret instrument til pulver-neutrontdiffraktion på Risø, og énkrystaller af tilstrækkelig størrelse var det ikke muligt at fremstille. For at kunne deltage i det spændende arbejde med højtemperatur superlederne blev der derfor taget initiativ til at konstruere og fremstille et pulver neutrontdiffraktometer. Da materialernes kun har optimale egenskaber, hvis de bliver fremstillet under kontrollerede betingelser, var det specielt i den indledende fase nødvendigt at fremstille egne materialer, og at være i stand til at studere, hvorledes fremstillingsprocessen optimeres. I udviklingen af pulver neutrontdiffraktometeret indgik mulighederne for in-situ studier af disse forhold derfor stærkt i overvejelserne.

En række studier af højtemperatur superlederes strukturelle egenskaber er blevet gennemført. Specielt har højtemperatur superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ været genstand for indgående studier. Dette materiale udmærker sig ved at være det mest attraktive til en række teknologiske anvendelser, og det er velegnet til studier af de grundlæggende egenskaber ved højtemperatur superlederne.

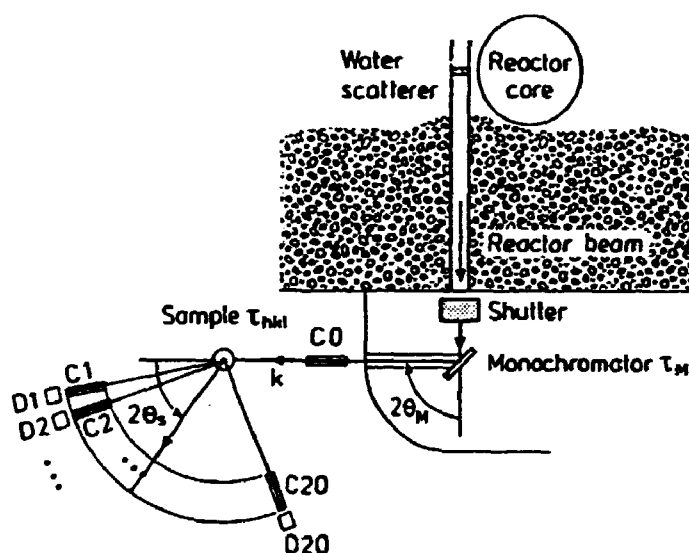
De opnåede resultater vil blive kortfattet omtalt nedenstående. For en mere

udførlig beskrivelse af den del af arbejdet, som er publiceret, henvises til artiklerne i referencelisten.

2 Udvikling af eksperimentelt udstyr

Forud for projektet var der taget initiativ til at fremstille et neutron pulver diffraktometer. I projektets start blev instrumentet indkøbt, forbedringer blev foretaget og hjælpeudstyr udviklet.^{1,2}

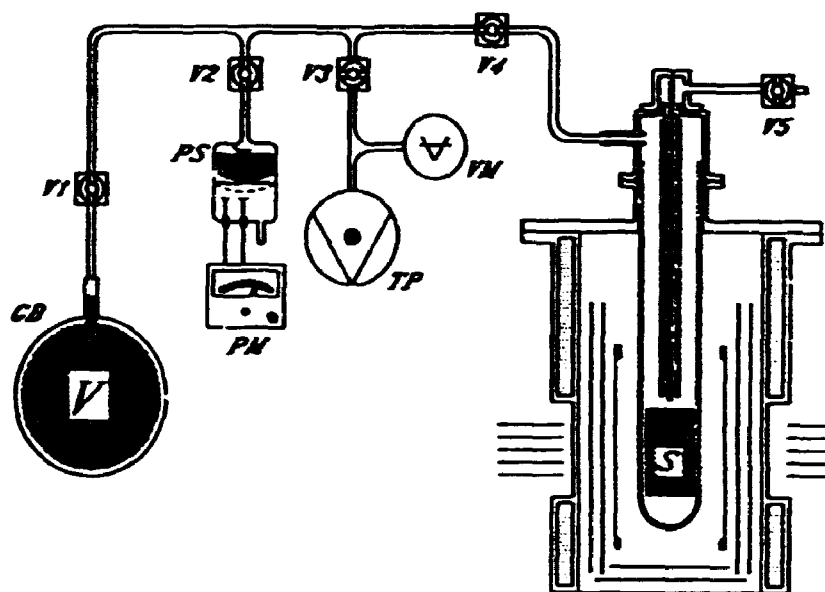
Diffraktometeret har et multi-detektor system (se Figur 1), som giver korte måletider og derfor kan anvendes til kinetiske studier af strukturelle egenskaber. Til diffraktometeret findes kryostater og ovne, som tillader målinger ved temperaturer mellem 1 Kelvin og 1000 °C, og der er udviklet prøveholdere forbundet med et gasvolumetrisk system, som tillader on-line præparation af prøver med et specifikt iltindhold og samtidig bestemmelse af iltligevægtstryk. Det gasvolumetriske udstyr kan også anvendes on-line til studier af iltningsskinetik. Det kan med denne metode sikres, at prøverne er kommet i ligevægt.



Figur 1. Principskitse af det udviklede neutron pulver diffraktometer. Diffraktometeret er udstyret med 20 detektorer, D1...D20, og 20 kollimatorer, C1...C20, som ialt dækker et vinkelområde på 100°, således at hver detektor-kollimator blot skal flyttes ialt 5° for at måle et komplet pulverdiffraktions spektrum. Kollimatoren C0 definerer det indkommende neutron beam.

Der er etableret udstyr til fremstilling af pulverprøver af højtemperatur superledere med faststofreaktionsmetoden baseret på oxid-karbonatmetoden.

Til karakterisering af højtemperatur superledere er der udviklet computerstyret udstyr til måling af den elektriske ledningsevne og susceptibilitet af superledere ned til 10 Kelvin. Til analyse og grafisk præsentation af neutroddiffraktions og ledningsevne data er udviklet computer programmer.



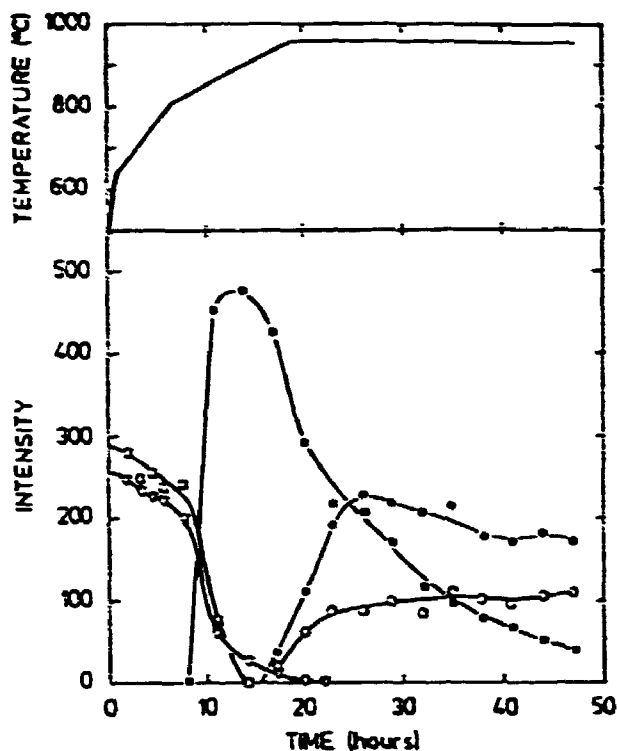
Figur 2. Gasvolumetrisk udstyr til on-line præparation af højtemperatur superledere med veldefineret iltindhold på et neutron diffraktometer. Prøven S er monteret i en neutrongennemsigtig ovn, og prøveholderen er forbundet til det gasvolumetriske system. GB er et gasreservoir, PM/PS trykmåleudstyr og VM/TP er pumper.

3 Fremstilling af materialer

I projektets tidlige fase indgik fremstilling af keramiske højtemperatur superleder materialer som en integreret del af af arbejdet. Hensigten var at sikre forsyningen af prøver til de ønskede målinger, og at studere syntesemetoder til fremstilling af materialer med optimale egenskaber. Synteseforløbet ved fremstilling af højtemperatur superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ud fra Y_2O_3 , BaCO_3 og CuO er bl.a. blevet studeret on-line på neutrontdiffraktometeret. Fra disse studier er det blevet fastlagt, at faststofreaktionerne først starter ved temperaturer over 900°C (se Figur 3). Det har endvidere vist sig at løst pakket pulver og god gennemluftning med ilt er væsentlig for at fjerne den frigivne CO_2 . Sker dette ikke vil materialet dekomponere og danne det ikke-superledende materiale Y_2BaCuO_5 (såkaldt grøn fase). Figur 3 viser resultatet fra et sådant studium baseret på hårdt pressede piller, hvor grøn fase såvel som $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ observeres i slutproduktet.

Fremstillede prøver af god kvalitet er anvendt i visse af de nedenfor beskrevne undersøgelser og også i eksterne samarbejdsprojekter.³ I den seneste del af projektet kunne keramiske materialer af højtemperatur superledere forholdsvis let fremskaffes, hvorfor aktiviteten på dette område er blevet stærkt reduceret.

Der er gennemført studier af, hvorledes kornene i pulverformede prøver af højtemperatur superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kan ensrettes. Baggrunden for dette arbejde var den etablerede viden om, at den maksimale (kritiske) strøm som kan sendes gennem superlederen kan forøges kraftigt, hvis kornene var ensrettede. Undersøgelserne blev gennemført som et eksamensprojekt på Risø,⁴ og er senere blevet fortsat inden for firmaet Haldor Topsøe's arbejde med at fremstille superledende kabler af keramisk materiale.



Figur 3. On-line neutroddifraktionsmålinger af synteseforløbet ved fremstilling af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ud fra en stærkt komprimeret pulverblanding af Y_2O_3 , BaCO_3 og CuO . Den øverste del af figuren viser temperaturforløbet, den nederste del viser intensiteten af udvalgte diffraktions toppe: ∇ er CuO , \blacksquare er α -fase og \square β -fase BaCO_3 , \circ er Y_2BaCuO_5 (grøn fase), og \bullet er $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Y_2O_3 diffraktionstoppe kan ikke udskilles entydigt fra de andre materials toppe.

4 Strukturelle studier

De superledende egenskaber af højtemperatur superlederne er stærkt afhængige af strukturel orden, og specielt af iltordenen. Ligeledes kan højtemperatur superleder materialerne fremstilles så de bliver magnetiske. Konkurrencen mellem superledning og magnetisme findes også i traditionelle superledere, men i modsætning til forholdene i disse materialer er denne konkurrence ikke forstået i højtemperatur superlederne. I betragtning af neutronens evne til at detektere iltens positioner og materialernes magnetiske strukturer er det naturligt, at en betragtelig del af arbejdet har været koncentreret omkring anvendelsen af neutroddifraktionsstudier. Disse omfatter:

4.1 Strukturelle faseegenskaber, iltligevægtstryk og ilt diffusion i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Der er gennemført et omfattende eksperimentelt arbejde omkring de strukturelle egenskaber knyttet til det variable iltindhold i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) ved hjælp af pulver neutroddifraktion med on-line kontrol af prøveomgivelserne. Den vari-

able iltmængde, x , er knyttet til den såkaldte basalplan i strukturen med iltpositioneren O(1) og O(5) som vist på Figur 4. I de strukturelt ordnede faser er iltpositionen O(1) helt eller delvist besat, medens positionen O(5) stort set ikke er besat. Ved høje temperaturer eller lave værdier af iltstøkiometrien, x , sidder iltene uordnet og ligeligt fordelt på positionerne O(1) og O(5). Uorden kan også fremkomme, hvis YBCO opiltes ved høj temperatur og afkøles for hurtigt. Formålet med studierne har været at tilvejebringe betingelserne for at fremstille materialer med veldefineret iltstøkiometri og optimale superledende egenskaber, og at opnå en grundlæggende forståelse for de strukturelle egenskaber omkring iltordningen, som har betydning for superledning i YBCO.

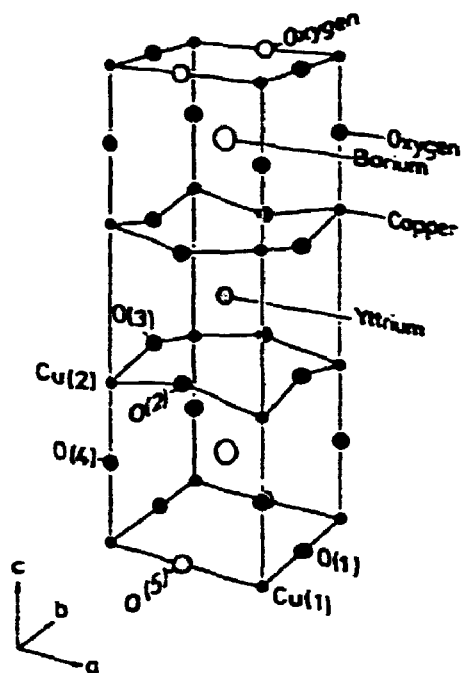
Studier af de strukturelle faseegenskaber under ligevægtsbetingelser under 1 atmosfære ilttryk og under vakuum, og under overgangen fra fuldt oxideret til fuldt reduceret $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (fra $x \approx 1$ til $x \approx 0$) er blevet gennemført.⁵ I den sidstnævnte proces afsløredes transformationer med blandingsfaser af tetragonal uordnet og orthorhombisk ordnede strukturer. Ved konstant temperatur med $T < 250^\circ\text{C}$ viste tidsvariationen af transformationen, at de blandede strukturer er metastabile. Ved hjælp af gasvolumetri og termogravimetri er det blevet studeret, hvorledes iltningen kontrollerer overgangen fra tetragonal til orthorhombisk fase.

Neutron pulverdiffraktion er også blevet anvendt sammen med gasvolumetri til samtidige studier af strukturelle faseegenskaber, iltligevægtstryk og kinetikken i bulk inddiffusion af ilt under velkarakteriserede betingelser tæt ved ligevægt⁶⁻¹⁰. Der er gennemført et omfattende måleprogram med systematiske variationer af iltindholdet x ($0.15 < x < 0.92$) og temperaturen T ($25^\circ\text{C} < T < 725^\circ\text{C}$) for at bestemme, hvorledes iltene danner ordnede strukturer. Nøjagtige værdier af iltindholdet er blevet fastlagt v.h.a. gasvolumetri, iodimetrisk titrering, gravimetri og strukturaffineret af neutroddiffraktionsdata.

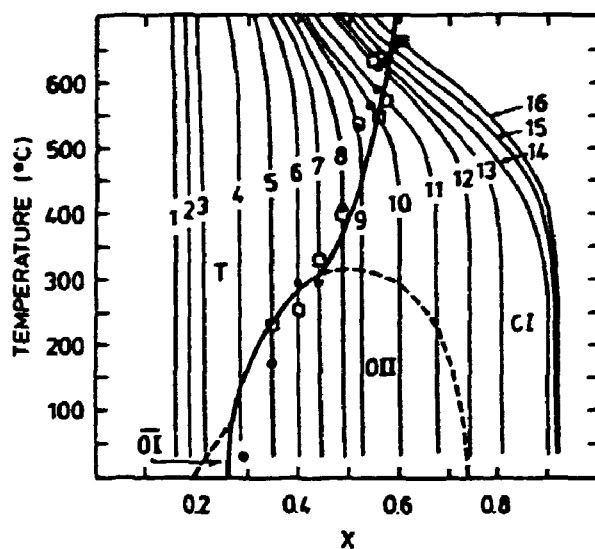
Ligevægts faseagrammet indeholder udelukkende ren tetragonal (T) eller ren orthorhombisk (OI, $\overline{\text{OI}}$ eller OII) fase. De målte temperaturer for faseovergangen fra tetragonal til orthorhombisk struktur for varierende iltindhold er fundet i god overensstemmelse med teoretiske modelberegninger foretaget uden justerbare parametre (se Figur 5). Dette resultat danner grundlag for at forudsige en række egenskaber ved iltordningen i materialet. Ved analyse af de observerede neutron-diffraktionstoppe har det endvidere været muligt at bestemme størrelsen af de tvillinge-domæner som dannes i den orthorhombiske fase fordi to af krystalakserne er meget nær lige store. Egenskaberne af disse domænegrænser synes at være af stor betydning for at opnå høje kritiske strømtætheder.

De målte iltligevægtstryk har signifikante variationer med temperatur og iltindhold. Resultaterne er af stor betydning for den grundlæggende forståelse af iltordningen og for fremstillingen af materialer med optimale egenskaber. Ligevægtstrykket har en anomal opførsel i den tetragonale uordnede fase, som er forudsagt af den model, der også beskriver den strukturelle faseovergang. Endvidere viser målingerne, at $x = 0.15$ og $x = 0.92$ er henholdsvis det minimale og maksimale iltindhold som $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kan indeholde ved ydre ilttryk mellem 0.5 Torr og 1 atmosfære.

Analysen af iltningsskinetikken viser en aktiveret proces med karakteristiske variationer i aktiveringsenergien. For iltkoncentrationer $0.20 < x < 0.4$ observeres således en kraftig forøgelse af tidskonstanten for diffusionsprocessen, som kan relateres til tilstedeværelsen af iltkæder i strukturen. Disse kæder, som er forudsagt teoretisk, vil vanskeligt kunne brydes, og de vil derfor forhindre diffusionen.



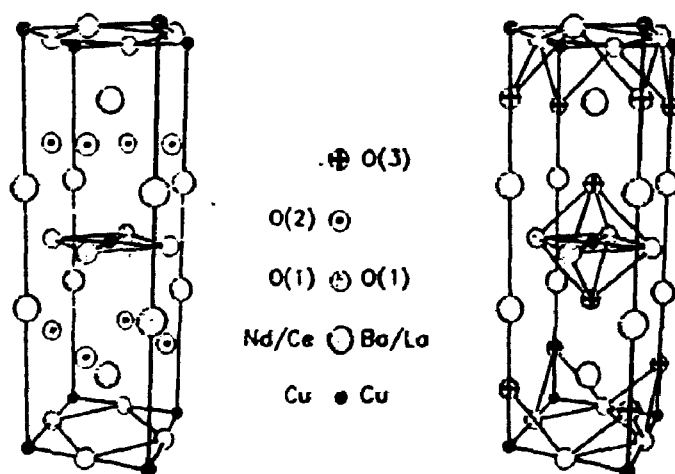
Figur 4. Krystalstrukturen af højtemperatur superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestemt ved neutron diffraction. Iltpositionerne O(2), O(3) og O(4) er altid fuldt besatte. Den variable iltmængde, x , er knyttet til positionerne O(1) og O(5) i den såkaldte basalplan af strukturen. O(1) og O(5) er kun delvist besatte, som omtalt i teksten.



Figur 5. Strukturelt fase-diagram af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. De 16 linier viser sporene af ialt 350 målepunkter i (x, T) -rummet. \circ viser den målte overgangstemperatur mellem tetragonal ordnet T-fase og orthorhombisk ordnede O-faser. De fuldt optrukne linier viser de teoretisk beregnede fasegrænser. Teorien forudsiger tre orthorhombisk ordnede strukturelle faser, OI, OII og $\overline{\text{OI}}$, men disse har ikke kunnet adskilles ud fra pulver neutron diffractionsdataene.

4.2 Krystalstruktur og iltningsegenskaber af $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$

Simple valensbetragtninger angiver, at $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$ (NCCO) er en elektronisk leder forudsat at $y < 0$, som vurderet fra de fleste eksperimentelle studier. Dette er i modsætning til de øvrige højtemperatur superledere, som har hul-ledningsevne. Studier af disse forhold er gennemført ved målinger af magnetisk susceptibilitet, termoelektrisk kraft, neutron-diffraktion og gasvolumetri. Strukturforfining baseret på neutron-diffraktionsdata fra superledende NCCO med kritisk temperatur, $T_c = 23$ Kelvin, viser at krystalstrukturen (se Figur 6) er den samme som for La_2CuO_4 bortset fra at iltten danner en kædestruktur (O(1)- og O(2)-positioner) i stedet for oktaedre omkring Cu-positionerne (O(1)- og O(3)-positioner). De gennemførte målinger viser imidlertid at der er en lille smule ilt på O(3)-positionerne. Dette betyder, at iltindholdet er tæt på den værdi, $y = 0.075$, hvor materialets ledningsevne vil ændre sig fra at have elektronisk til hul-karakter. Hvis NCCO ilttes ved 890°C i 63 timer forsvinder superledningen. Ved en efterfølgende reduktion i kvælstof (15 timer, 890°C) fås atter $T_c = 23$ Kelvin. Til trods for denne store ændring i de superledende egenskaber viste on-line målinger med neutron-diffraktion og gasvolumetri, at disse oxidations og reduktionsprocesser ikke giver anledning til målbare forandringer af strukturen, og ændringen af iltindholdet var mindre end $y = 0.015$. Termoelektriske målinger har givet det overraskende resultat, at superledende NCCO har positiv termokraft, d.v.s. hul-karakter, medens ikke-superledende NCCO har negativ termokraft ved lav temperatur. Termokraften er i begge tilfælde meget lille, hvilket formodentlig skyldes at materialet er tæt på overgangen fra elektron- til hul-ledningsevne. Elektronstrukturen er givetvis meget kompliceret og fortolkningen af ledningsevns karakter kræver derfor yderligere spektroskopiske undersøgelser. Det kan imidlertid konkluderes, at de superledende egenskaber af NCCO afhænger kritisk af meget små variationer i iltindholdet, men det kan ikke med sikkerhed fastslås, om superledning i materialet skyldes elektroner eller huller.



Figur 6. Krystalstrukturer af højtemperatur superlederne $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ (venstre) og $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+y}$ (højre). Strukturundersøgelser med neutron pulverdiffraktion har vist, at der også findes små mængder ilt på O(3)-positionen i $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$.

4.3 Magnetiske fluktuationer i superledende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Uelastiske neutronsprengningseksperimenter er blevet udført på enskrystallinsk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ for iltstøkiometrier tæt ved grænseværdien, $x = 0.40$, hvor superledningen forsvinder¹¹. Formålet med studiet er at undersøge, hvorledes de magnetiske egenskaber er knyttet til superledningen. Prøver med iltstøkiometrier, $x = 0.4, 0.45$ og 0.5 , og superledende overgangstemperaturer, $T_c = 25, 45$ og 50 Kelvin, blev undersøgt. Der blev observeret stærke to-dimensionelle magnetiske korrelationer i de to prøver med lavest iltindhold, men den magnetiske spredning aftager i prøven med $x = 0.5$ og $T_c = 50$ Kelvin. Resultatet antyder, at superledning og magnetisme er konkurrerende egenskaber ved højtemperatur superlederne.

4.4 Antiferromagnetisk orden i $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (RE = Dy og Ho)

Studier af den strukturelle og magnetiske orden i Dy ($x = 0.95$) og Ho ($x = 0.78$) substitueret YBCO er foretaget med pulver neutroddiffraktion¹². Materialerne er iso-strukturelle med YBCO, og RE-substitutionen medfører ingen nævneværdige ændringer af den superledende overgangstemperatur, T_c . På Ho-materialet blev de strukturelle egenskaber undersøgt omkring T_c , men der blev ikke observeret ændringer. Under en kritisk temperatur på $T_N = 0.90$ Kelvin viser Dy-materialet langtrækkende antiferromagnetisk orden, og for Ho-materialet er fundet magnetisk spredning, som tilskrives korttrækkende orden af de magnetiske momenter i Ho. Den magnetiske struktur af Dy-materialet er fastlagt. De foretagne undersøgelser antyder, at magnetisme på Y-positionen i krystalgitteret er uden betydning for de superledende egenskaber.

4.5 Neutron, røntgen og magnetiseringsundersøgelser af $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestrålet med hurtige neutroner

En række undersøgelser har vist, at de kritiske strømtætheder i selve superleder-materialet kan forøges flere størrelsesordener ved bestråling med hurtige neutroner. Der er gennemført magnetiske og strukturelle undersøgelser af YBCO prøver bestrålet med hurtige neutroner, for at belyse de mekanismer, der giver anledning til denne teknologisk set betydningsfulde effekt¹³. Magnetiseringsmålingerne kan anvendes både til at fastlægge de kritiske strømtætheder i selve kornene af keramikken (intra-kritiske strømtætheder) og mellem kornene (inter-kritiske strømtætheder). Bestråling med doser på op til 2.3×10^{17} neutroner/cm² medfører en signifikant forøgelse af den intra-kritiske strømtæthed, men reducerer den inter-kritiske strømtæthed. Bestrålingen medfører stort set ingen ændringer i T_c . For strålingsdoser større end 2.3×10^{17} neutroner/cm² falder de kritiske strømtætheder. Neutron og røntgendiffraktionsundersøgelser er anvendt til at fastlægge de strukturelle ændringer knyttet til forøgelsen af den intra-kritiske strømtæthed. Det er bl.a. blevet påvist, at forøgelsen er knyttet til en ekspansion af gitteret, som hidrører fra indførelse af defekter. Disse defekter anses for at være effektive til at fastholde det magnetiske flux-linie gitter, som dannes i højtemperatur superledere ved høje strømstyrker (eller ved stærke ydre magnetfelter). Kan flux-linie gitteret bevæge sig vil det medføre elektrisk modstand og dermed tab. Bestråling med hurtige neutroner forventes at være en effektiv måde

til at forøge den kritiske strømtransport i epitaksielle tyndfilm, hvor den interkritiske strøm er meget høj. Ved de højeste bestrålingsdoser tabes øjensynligt ilt, og de superledende egenskaber forringes som følge heraf.

4.6 Fremstilling af superledende $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ og strukturbestemmelse med pulver neutron-diffraktion

Strukturelle studier af højtemperatur superlederen $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ er gennemført med pulver neutroindiffraktion. Den strukturelle fase af prøven, der er fremstillet med faststofreaktionsmetoden ved 955°C og har kritisk temperatur på $T_c = 110$ Kelvin, er blevet fastlagt. Mindre mængder af en uidentificeret fase blev registreret¹⁴.

4.7 Strukturelle studier af $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ med pulver neutroindiffraktion

Krystalstrukturen af 110 Kelvin superlederen $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ er studeret ved strukturtilpasning til pulver neutroindiffraktionsdata fra to forskellige prøver. Resultaterne fra de to prøver var konsistente, men der blev ikke opnået tilfredsstillende strukturelle parametre. Sammenligning med resultater fra elektronmikroskopi peger på at dette skyldes tilstedeværelsen af en stor mængde gitterdefekter og af flere strukturelle faser.

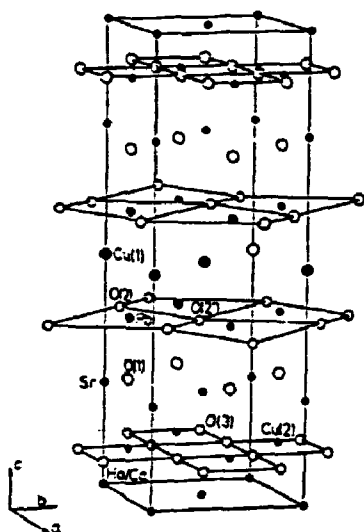
4.8 Krystalstruktur og elektriske egenskaber af $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$

Der er gennemført et neutron og røntgen pulverdiffraktionsstudium af højtemperatur superlederen $\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{HoCu}_3\text{O}_8$ ¹⁵. Analyse af neutrondataene viser, at krystalstrukturen er orthorhombisk, men i PbO lagene sidder iltatomerne på en måde, som er i modstrid med denne krystalsymmetri.

$\text{Pr}_2\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$ (RE = sjælden jordart) har strukturel lighed med YBCO (se Figur 4 og 7), men i modsætning til YBCO ødelægges superledningen ved iltning. Dette forhold tilskrives et valensskift af Pb, som effektivt reducerer hulkoncentrationen i de superledende CuO_2 planer. Som følge heraf kan $\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{RECu}_3\text{O}_8$ kun gøres superledende ved Ca substitution på RE positionen. Dette understøttes af termokraftmålinger, som viser, at udoped $\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{HoCu}_3\text{O}_8$ har negativ termokraft (negative ladningsbærere), hvorimod Ca substitueret $\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_8$ fremstillet i en atmosfære med 1% ilt har positiv termokraft. Termokraften aftager med stigende Ca indhold.

5 Samarbejde og kommunikation af resultater

Det beskrevne arbejde er gennemført i samarbejde med en række danske og udenlandske forskere. Kontaktpersonerne i dette samarbejde er:



Figur 7. Enhedscellen af højtemperatur superlederen $\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{HoCu}_3\text{O}_8$ bestemt ved pulver neutroondiffraction. Kationerne er markeret som fyldte og iltten som åbne symboler. Sekvensen i den lagdelte struktur er $-\text{SrO}-\text{CuO}_2-\text{Ho}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{PbO}-\text{Cu}-\text{PbO}-$, hvilket er knyttet til lagdelingen i YBCO (jvnfr. Figur 4): $-\text{BaO}-\text{CuO}_2-\text{Y}-\text{CuO}_2-\text{BaO}-$. Den afgørende forskel er, at CuO -kædeplanerne i YBCO er erstattet af sekvensen: $\text{PbO}-\text{Cu}-\text{PbO}$. Ordningen af iltatomerne $\text{O}(2)$ og $\text{O}(2')$ er i modstrid med den orthorhombiske symmetri af den resterende del af gitteret.

J. Als-Nielsen, Risø
M.A. Alario-Franco, Madrid, Spanien
R. Caciuffo, Ancona, Italien
A. Nørlund Christensen, Århus Universitet
P. Fischer, Zürich, Svejts
I. Johannsen, Københavns Universitet
C. Schelde Jacobsen, DTH, Lyngby
J.-E. Jørgensen, Århus Universitet
M.T. Levinsen, Københavns Universitet
I. Mangelschots, Zürich, Svejts
G. Shirane, Brookhaven, USA
A. Wisniewski, Warszawa, Polen

Under projektforløbet blev der i samarbejde med Forskerakademiet organiseret og afholdt:

1st Topsøe Summer School on Superconductivity

på Risø i tidsrummet 20-24 Juni, 1988. En workshop specielt om højtemperatur superledere blev afholdt i tilslutning til sommerskolen, og der blev arrangeret eksperimentelle øvelser for at belyse superlederes egenskaber i praksis. Hensigten var at give specielt unge danske forskere lejlighed til at præsentere deres resultater og erhverve den fornødne viden om superledning, som gør det muligt at starte en aktiv forskerkarriere og deltage i den hastige udvikling på området, som opdagelsen af højtemperatur superlederne har frembragt. En række fremtrædende danske og internationale forskere deltog som forelæsere. Såvel de grundlæggende egenskaber og superledernes mangfoldige anvendelsesmuligheder blev behandlet,

og der blev udgivet forelæsningsnoter med indholdet af de inviterede foredrag fra sommerskolen¹⁶.

Det gennemførte arbejde er præsenteret ved en række nationale og internationale konferencer og møder. Disse omfatter:

1. J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen, B. Lebech, M. Nielsen, and H.F. Poulsen, *Oxidation kinetics in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ studied by neutron powder diffraction*. Workshop on Ceramic Superconductors at 1st Topsøe Summer School on Superconductivity, Risø, Denmark (June, 1988).
2. J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen, B. Lebech, M. Nielsen, and H.F. Poulsen. *Oxidation kinetics in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ studied by neutron powder diffraction*. 1988 Applied Superconductivity Conference, California, USA (August, 1988) (Invited).
3. N.H. Andersen, B. Lebech, M. Nielsen, and H.F. Poulsen. *Oxygen equilibrium and structural phase properties of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . Danish Physical Society, Spring Meeting, Nyborg, Denmark (May, 1989).
4. H.F. Poulsen. *Structural phase diagram and oxygen kinetics in Y-Ba-Cu-O*. 23. Danish Meeting on Crystallography, Århus University, Denmark (June, 1989).
5. M. Nielsen. *Magnetic excitations in high- T_c superconductors*. Interdisciplinary Workshop on Complexity and Chaos, Risø, Denmark (June, 1989).
6. J.E. Jørgensen and N.H. Andersen. *Preparation and characterization of $Pb_2Sr_2YCu_3O_8$ and $Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$* . Twelfth European Crystallographic Meeting ECM-12, Moscow, USSR (August, 1989).
7. N.H. Andersen, L. Dobrzynski, J. Ihringer, B. Lebech, W. Prandl, J. Waliszewski, and A. Wisniewski. *On the impact of fast neutrons on $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ properties*. Twelfth European Crystallographic Meeting ECM-12, Moscow, USSR (August, 1989).
8. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase properties of ceramic $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* . European Conference on High- T_c Thin Films & Single Crystals (HTC USTRON 89), Ustron, Poland (September-October, 1989).
9. N.H. Andersen, B. Lebech, I. Mangelschots, and A. Wisniewski. *Neutron powder diffraction and gas volumetry studies of the crystal structure and oxidation properties of $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+y}$ (NCCO)*. Danish Physical Society, Spring Meeting, Nyborg, Denmark (May, 1990).
10. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase diagram, oxygen diffusion and equilibrium pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . Danish Physical Society, Spring Meeting, Nyborg, Denmark (May, 1990).
11. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase diagram and equilibrium oxygen partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . E-MRS 1990 Spring Conference, Strasbourg, France (May-June, 1990).
12. N.H. Andersen, B. Lebech, I. Mangelschots, and A. Wisniewski. *Neutron powder diffraction and gas volumetry studies of the crystal structure and oxidation properties of $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+y}$* . Satellite Meeting on Powder Diffraction, Toulouse, France (July, 1990).

13. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase diagram and equilibrium oxygen partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . IUCR Congress and General Assembly, Bordeaux, France (July, 1990).
14. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Study of the structural phase diagram, oxygen bulk in-diffusion, and equilibrium partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS'90), Sendai, Japan (November, 1990).

Der er givet foredrag i videnskabelig sammenhæng, til dansk industri og som undervisning på mange forskellige niveauer.

Videnskabelige foredrag omfatter:

1. N.H. Andersen. *The new ceramic high- T_c superconductors*. Ålborg University Center, Denmark (Februar, 1988).
2. M. Nielsen. *Neutron experiments on magnetic dynamics of HTC*. Topical Meeting on Magnetism of Frustrated Systems from Nuclear Magnetism to High- T_c Magnetism. Risø (November, 1989).
3. N.H. Andersen. *Superconductivity and oxygen phase properties of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . Workshop on Oxygen in Ceramic High- T_c Superconductors. The Technical University, Lyngby (May, 1990).

Foredrag i industriel sammenhæng omfatter:

1. N.H. Andersen. *Superledning i metaller og keramiske materialer*. Dansk Forening for Materialeprøvning og Forskning. Emnemøde om makroskopiske materialeegenskaber og atomar/molekylær struktur. Dansk Ingeniørforening, København (Februar, 1988).
2. N.H. Andersen. *Højtemperatur superledere – nu og i fremtiden*. Elektroteknisk Forening, Esbjerg Tekniske Højskole (Marts, 1988).
3. N.H. Andersen. *Højtemperatur superledere: Egenskaber og anvendelser*. Dansk Ingeniørforening, Ålborg (Marts, 1989).
4. N.H. Andersen. *Højtemperatur superledere: Egenskaber og anvendelser*. Dansk Ingeniørforening, Odense (Oktober, 1989).

N.H. Andersen, M. Nielsen og H.F. Poulsen har ialt givet ca. 25 populære og undervisningsforedrag. En populær artikel om højtemperatur superledere er også udarbejdet.¹⁷

Referencer

1. J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen, and B. Lebech. *The multi-detector powder neutron diffractometer at Risø National Laboratory*. Risø Report M-2720, 37 pp. (1988).
2. J. Als-Nielsen og N.H. Andersen. *Hvordan ser superledere ud inden...? Nyt måleudstyr til superledersforskningen udviklet på Risø*. Risø Nyt Nr. 2 (1988).
3. N.H. Andersen, I. Johannsen, and M.T. Levinsen. *Point contact measurements on high- T_c ceramic superconductors*. Physica Scripta 37, 138-140 (1988).
4. H.F. Poulsen. *Ensretning af $REBa_2Cu_3O_{6+x}$ partikler i et homogent felt*. Eksamensopgave, Risø og DtH, Lyngby (1989).
5. J. Als-Nielsen, N.H. Andersen, C. Broholm, K.N. Clausen, B. Lebech, M. Nielsen, and H.F. Poulsen. *Oxidation kinetics in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ studied by neutron powder diffraction*. IEEE Transactions on Magnetics, 25 no. 2, 2254-2261 (1989).
6. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase diagram and equilibrium partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . J. Less-Common Metals 164 & 165, 124-131 (1990).
7. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Structural phase diagram and equilibrium oxygen partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . Acta Cryst. A Suppl. 46, C-321 (1990).
8. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *The structural phase diagram and oxygen equilibrium partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ studied by neutron powder diffraction and gas volumetry*. Physica C 172, 31-42 (1990).
9. H.F. Poulsen, N.H. Andersen, and B. Lebech. *Twin-domain size and bulk oxygen in-diffusion kinetics of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ studied by neutron powder diffraction and gas volumetry*. Physica C 173, 387-397 (1991).
10. N.H. Andersen, B. Lebech, and H.F. Poulsen. *Study of the structural phase diagram, oxygen bulk in-diffusion, and equilibrium partial pressure of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* . In: Advances in Superconductivity III. Proc. 3. International symposium on Superconductivity. ISS '90, Sendai 6-9 November 1990. K. Kajimura and H. Haykawa (Editors) (Springer-Verlag, Tokyo), 449-452 (1991).
11. G. Shirane, J. Als-Nielsen, M. Nielsen, J.M. Tranquada, H. Chou, S. Shamoto, and M. Sato. *Magnetic correlations in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ at superconducting concentrations*. Phys. Rev. B 41, 6547-6552 (1990).
12. P. Fischer, K. Kakurai, M. Steiner, K.N. Clausen, B. Lebech, F. Hulliger, H.R. Ott, P. Brüesch, und P. Unternährer. *Neutron-diffraction evidence for 3D long-range antiferromagnetic ordering in $DyBa_2Cu_3O_{6.95}$ and for antiferromagnetic correlations in $HoBa_2Cu_3O_{6.8}$* . Physica C 152, 2254-2261 (1988).
13. J. Waliszewski, N.H. Andersen, L. Dobrzynski, J. Ihringer, B. Lebech, W. Prandl, and A. Wisniewski. *X-ray, neutron and magnetization studies of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ irradiated by fast neutrons*. Physica C 160, 189-196 (1989).
14. A. Nørlund-Christensen and B. Lebech. *Superconducting cuprates and related oxides. II. Profile refinement of neutron powder diffraction data*. Acta Chem. Scand. 44, 902-906 (1990).

15. J.-E. Jørgensen and N.H. Andersen. *Neutron diffraction study of $Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$* . Acta Chem. Scand. 45, 19-22 (1991).
16. N.H. Andersen and K. Mortensen (Editors). *Superconductivity*. Lecture notes of basic courses presented at 1st Topsøe Summer School on Superconductivity at Risø National Laboratory, 20-24 June, 1988. Risø report M-2756, 241 pp (1988).
17. N.H. Andersen og J.K. Kjems. *De nye superledere*. I: C. Christensen, C. Clausen og B. Felsager: Fysikkens Spor. Gyldendal, 102-103 (1990).

Title and author(s)

Udvikling af keramiske superledere

Niels Hessel Andersen

ISBN

87-550-1835-1

ISSN

0106-2840

Dept. or group

Solid State Physics Department

Date

December 1993

Groups own reg. number(s)

EFP88-projekt

Project/contract No.

EM-Journal no. 1443/88-8

Pages

20

Tables

Illustrations

7

References

17

Abstract (Max. 2000 char.)

A multi-detector neutron powder diffractometer for structural studies of ceramic high- T_c superconductors has been constructed and installed. In combination with a gas-volumetric set-up the instrument allows for on-line studies of materials synthesis, oxidation kinetics and equilibrium pressure, and structural phase properties under controlled conditions. The main work has been on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ where significant information about the structural, thermodynamic and magnetic properties have been obtained and related to the superconducting properties. The results show the importance of controlled conditions for synthesis and oxidation of materials with optimal superconducting properties, and give ways to obtain them. Significant information about the basic physical properties of the material is also supplied. Neutron and x-ray diffraction have been used to study the structural defects, which are introduced into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ as a result of irradiation with fast neutrons, and give rise to a significant increase in the critical current density. Other investigations of ceramic high- T_c superconductors include studies of magnetic phases in rare-earth doped superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, studies of crystal structure and oxidation properties of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$, and structural studies of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (RE = rare earth metal).

Descriptors INIS/EDB

BARIUM OXIDES; BISMUTH OXIDES; CALCIUM OXIDES; CHEMICAL PREPARATION; CHEMICAL REACTION KINETICS; COPPER OXIDES; CRYSTAL STRUCTURE; HIGH-TC SUPERCONDUCTORS; MAGNETIC PROPERTIES; NEUTRON DIFFRACTOMETERS; OXIDATION; PHASE STUDIES; RARE EARTHS; THALLIUM OXIDES; YTTRIUM OXIDES

Available on request from:

Risø Library, Risø National Laboratory (Risø Bibliotek, Forskningscenter Risø)
P.O. Box 49, DK-4000 Roskilde, Denmark
Phone (+45) 46 77 46 77, ext. 4004/4005 · Telex 43 116 · Fax (+45) 46 75 56 27

FORMÅL

Risø har til formål at fremme den teknologiske udvikling inden for hovedområderne:

Energi

Miljø

Materialer

BRUGERE

Risø's forskning sigter mod at skabe viden, der kan anvendes af:

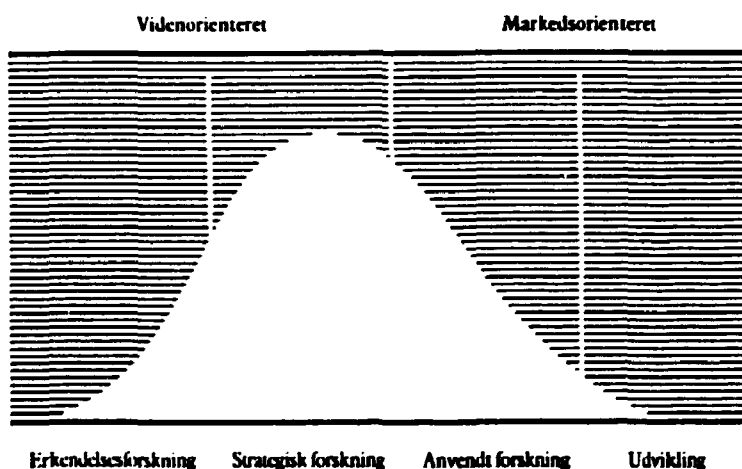
Forskningsverdenen

Erhvervslivet

Myndighederne

FORSKNINGSPROFIL

Risø's forskning er hovedsagelig strategisk, d.v.s. at den er langsigtet og skaber viden på områder, hvor der er et samfundsmæssigt behov.



INDSATSOMRÅDER

- Forbrænding og forgasning
- Vindenergi
- Energimaterialer
- Energi- og miljøplanlægning
- Vurdering af miljøbelastninger
- Begrænsning af miljøbelastninger
- Tekniske systemers sikkerhed og pålidelighed
- Nuklear sikkerhed
- Materialers atomare struktur og egenskaber
- Avancerede materialer og materialeteknologi
- Optik og fluid dynamik

Risø-R-648(DA)
ISBN 87-550-1835-1
ISSN 0106-2840

Rekvireres fra
Risø Bibliotek
Forskningscenter Risø
Postboks 49, 4000 Roskilde
Telefon 46 77 46 77, lokal 4004/4005
Telex 43116, Telefax 46 75 56 27